

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329463

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00

C04B 35/50

G11B 5/127

G11B 5/60

(21)Application number : 05-123830

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 26.05.1993

(72)Inventor : TOMIJIMA HIROSHI
YAMADA NOBUYUKI

(54) NON-MAGNETIC SUBSTRATE MATERIAL FOR MAGNETIC HEAD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a non-magnetic substrate material for magnetic head having a thermal expansion coefficient of as high as $\geq 150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ by using a sintered material composed of respective specific amounts of La_2O_3 and CoO .

CONSTITUTION: The non-magnetic substrate material for magnetic head is a sintered material composed of 5-50mol% (in terms of $\text{LaO}_3/2$) of La_2O_3 and 50-95mol% of CoO . The material has two-phase structure consisting of a rock salt-phase Co and perovskite phase LaCoO_3 and the maximum thermal expansion coefficient ($228 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) is attained by the perovskite structure LaCoO_3 (50mol% $\text{LaO}_3/2$ 50mol% Co). Perovskite LaCoO_3 has extremely large crystal grain size and accordingly has high content of defects such as void. The non-magnetic substrate material of this invention has improved micro-texture and practical thermal expansion coefficient ($110-200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2880044

[Date of registration] 29.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 29.01.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329463

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int. Cl. ⁵
C04B 35/00
35/50
G11B 5/127
5/60

識別記号
J 8924-4G
F 7303-5D
B 9197-5D

F I

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-123830

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 富島 浩

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 山田 信行

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

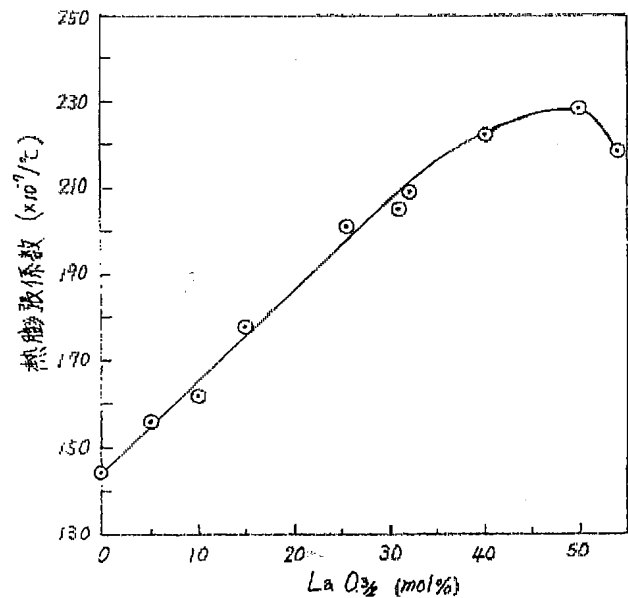
(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 磁気ヘッド用非磁性基板材料

(57) 【要約】

【目的】 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上の高い熱膨張係数を有する磁気ヘッド用非磁性基板材を提供することにある。

【構成】 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系はペロブスカイト型構造の La_2O_3 相と岩塩型構造の CaO 相の2相から構成され、各相の生成量は La_2O_3 の組成量により制御することが可能で、これに伴い高熱膨張係数が得られるのみならず、 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ から $230 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 付近までに亘る広範囲な熱膨張係数を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料が得られること可能としたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で5~50mol%、 CoO が50~95mol%よりなる焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項2】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で5~50mol%、 CoO が50~95mol%より成り、焼結体の結晶相がペロブスカイト型構造を有する LaCoO_3 相と岩塩型構造を有する CoO 相から構成されていることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項3】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で20~45mol%、 CaO 5~20mol%、残部 CoO から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項4】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で30~45mol%、 CaO 5~20mol%、 CoO 50mol%から成り、ペロブスカイト型構造を有する $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.4$) で表示される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項5】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で20~45mol%、 SrO 2~15mol%、残部 CoO から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項6】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で35~45mol%、 SrO 5~15mol%、 CoO 50mol%から成り、ペロブスカイト型構造を有する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.3$) で表示される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項7】 請求項1及び4記載の基板材料と岩塩型構造を有する酸化物 CoNiO_2 とを複合させた酸化物から成ることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項8】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で5~45mol%、 NiO 23~47.5mol%、 CoO 27.5~50mol%から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項9】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で4~36mol%、 CaO 1~9mol%、 NiO 5~45mol%、 CoO 50mol%から成る焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【請求項10】 La_2O_3 が $\text{LaO}_{1.5}$ 換算で5~45mol%、 CoO 5~45mol%、 CaO 5~45mol%、 TiO_2 5~45mol%から成り、結晶相がペロブスカイト型構造を有する LaCoO_3 相及び CaTiO_3 の2相構造で構成される焼結体であることを特徴とする磁気ヘッド用非磁性基板材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気ディスク用磁気ヘッド、VTR用磁気ヘッド等に用いられる非磁性の基板材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 磁気ディスク装置、VTR等に組込まれる磁気ヘッドとして、基板材料(コア材料)の表面にセンダスト(Fe-Al-Si)磁性合金、アモルファス磁性合金等の磁性薄膜を形成した薄膜磁気ヘッドが広く用いられている。かかる薄膜磁気ヘッドにおいては、基板材料の熱膨

張係数が磁性薄膜の熱膨張係数と近似していることが必要とされている。両者の熱膨張係数の差が大きいと、温度変化によって両材料の接合界面に応力が生じ、亀裂や膜剥離を発生させたり、磁気特性を低下させたりする恐れがある。薄膜材料としては磁気特性に優れたコバルト(Co)系アモルファス合金の利用が進められており、この合金の熱膨張係数は $100 \sim 120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。また、センダスト(Fe-Al-Si)合金の熱膨張係数は使用温度によって異なるが、 $120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上であり、特にセンダストは熱的に安定であるため高い温度でガラスボンディング(ガラス接合)する工程があり、この際の熱膨張係数は $150 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上に達すると言われている。従って基板材料としてもこれらに対応可能な熱膨張係数を有する材料が必要とされる。熱膨張係数が大きい酸化物は NiO 、 CoO 、 MgO 等で代表される岩塩型構造を有する酸化物で、熱膨張係数は $130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上であり、特に NiO 酸化物は $147 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と最も大きい。磁気ヘッド用基板材料としては、同一成分系で熱膨張係数が適当な範囲をもって調整可能なことが望ましく、例えば特開昭62-95810号公報において NiO-TiO_2 系基板材料が熱膨張係数の小さい TiO_2 量により熱膨張係数 $85 \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ なる範囲で調整可能なことが示されている。熱膨張係数が $100 \sim 140 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を有する基板材料は岩塩相を主相とする上記方法で得ることができるが、熱膨張係数 $140 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、特に $150 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上を有する磁気ヘッド用基板材料の開発例はほとんど無いに等しく、僅か、特開昭62-137709号公報において NiO-MgO-MnO 系で熱膨張係数 $130 \sim 154 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ が得られることが示されている程度である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 以上、述べたように熱膨張係数が $150 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料は皆無に等しく、かつ、同一成分系の酸化物で熱膨張係数を $110 \sim 200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の広範囲に渡って調整することは非常に困難である。一般に磁性薄膜はその熱膨張係数が測定困難であり、優れた磁気特性を得るために熱膨張係数の値が種々異なる基板上にスパッタ等により成膜して検討する方法が取られる。このためなるべく同一組成系の基板材料で熱膨張係数が調整可能なことが望ましい。本発明は上記問題点を解決した磁気ヘッド用非磁性基板材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 セラミックサイエンスシリーズ6、「セラミックスと熱」(中村哲郎著、技報堂出版、1985)48~53頁において、熱膨張係数と化合物の融点との相関関係について説明があり、それによると岩塩型構造、ペロブスカイト型構造などの化合物は $\beta \times \text{Mp} = 0.027$ (β は熱膨張係数、 Mp は融点 $^\circ\text{C}$) なる Uiterl の経験則にほぼ一致する。そこでこの経験則を用いてペロブスカイト型構造を含む酸化物、 ABO_3 型の熱膨張係数の大きさについて予測を行い、 CaSiO_3 と LaCoO_3 の2種の酸化物

10

20

30

40

50

を抽出した。CaSiO₃はMp~1540℃、LaCoO₃はMp~1480℃で、予想されるβの大きさは、それぞれ $175 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と $182 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。融点が1500℃近傍の酸化物を選んだ理由は基板材料としての熱的安定性を考慮し、かつ融点が低くなるとポイド、ポア(気孔)の少ない焼結体を作製することが難しくなることによる。上記2種の酸化物を調合し、焼結体を作製し、熱膨張係数を求めたところ、CaSiO₃は $113 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、LaCoO₃は $230 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ が得られ、上記経験則を基にし、非常に大きな熱膨張係数を有するLaCoO₃なるペロブスカイト型酸化物を見出した。これによりLaCoO₃の構成成分であるLa₂O₃-CoO系についてさらに詳細に検討を進めた。図1は、LaO_{3/2}-CoO(La₂O₃をLaO_{3/2}にモル換算)系の熱膨張係数についてその組成依存性を示したものである。熱膨張係数はLaO_{3/2}量の増加と共に大きくなり、LaO_{3/2}:5mol%で $153 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を示し、 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上が得られる。ペロブスカイト構造のLaCoO₃単相となる組成付近LaO_{3/2}量50mol%で最大を示し、 $228 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ が得られ、さらにLaO_{3/2}量が増すと減少する。LaO_{3/2}-CoO系においてはLaO_{3/2}:50mol%がほぼ固溶限界で、50mol%を越えるとLa₂O₃が残留し、母相のLaCoO₃相との熱膨張の差が非常に大きくなり、焼結過程で多数のクラックや欠けが生じ基板として製造不能となる。LaO_{3/2}-CoO系の結晶構造相は岩塩型構造のCoO相とペロブスカイト型構造のLaCoO₃相から構成され、LaO_{3/2}量が増加して行くと、LaCoO₃相の生成量が増え、LaO_{3/2}:45~50mol%付近で最大となる。La₂O₃-CoO系において熱膨張係数が $150 \sim 228 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ が得られるが、さらにCaO、SrO及びNiOを加えて3元系とすることによって熱膨張係数を大幅に調整出来ることを見出した。すなわち、La₂O₃はLaO_{3/2}換算で20~45mol%、CaO5~20mol%、残部CoOからなるLaO_{3/2}-CaO-CoO系とLa₂O₃はLaO_{3/2}換算で20~45mol%、SrO2~15mol%、残部CoOからなるLaO_{3/2}-SrO-CoO系である。LaO_{3/2}-CaO-CoO系においては、CaOが5mol%より少ないと熱膨張係数の低下量が小さいため熱膨張係数の調整に効果がない。CaO量の増加と共に熱膨張係数は減少して行くと、20mol%を越えると焼結体の中に未反応のCaOが残留し、時間の経過と共に空気中の水分と反応し、ついには粉々に碎ける減少がみられた。LaO_{3/2}を20mol%以上としたのは、CaOはLaCoO₃と固溶し、20mol%より少ないとペロブスカイト相LaCoO₃の生成量が少なくなるため、CaOの一部が未反応として残留し、水に対する安定性が劣化する。このためLaO_{3/2}は最低20mol%必要とする。LaO_{3/2}が45mol%を越えると今度はLa₂O₃が未反応として一部残留し、水分に対する安定性が悪く、かつ焼結割れが生ずる。CoOは少なくともLaO_{3/2}量と同等量を必要とし、LaO_{3/2}量がCoO量より多いと水分に対する安定性、焼結割れが生ずる。LaO_{3/2}:45mol%に対し、CoO量は45mol%必要とするが、好ましいCoOの範囲は50~75mol%にあり、75mol%はLaO_{3/2}、CaOの下限量に対応する。La₂O₃-SrO-CoO系においては、SrOが2mol%よ

り少ないと熱膨張係数の調整効果が小さい。熱膨張係数はSrO量の増加と共に急激に減少し、SrO15mol%で熱膨張係数はほぼ一定となる。従って、15mol%を越える量は焼結体、水分に対する安定性を考えると意味がない。LaO_{3/2}量に関してはLaO_{3/2}-CaO-CoO系と全く同じ理由によるものである。次にLa₂O₃-CoO-NiO系について述べる。前述したCaO、SrOはイオン半径が大きく、Laイオンと同程度であるため、LaCoO₃のLaと置換して固溶する。NiOの場合はNiイオン半径が小さく、Coイオンと同程度であるため、LaCoO₃のCoと置換して固溶する。従って、ペロブスカイト型構造をとる化合物としてはLaCo_{1-x}Ni_xO₃で表わすことができ、熱膨張係数はNiO量Xの増加と共に減少し、LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O₃なる組成で $160 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ まで減少する。しかしNiO量が増すにしたがい、焼結体にクラックが発生する頻度が多くなり、X=1であるLaNiO₃は焼結温度を種々変えて焼結したがすべて焼結体に多数のクラックが発生した。これはNiイオンは2価イオン状態であり、3価イオン状態になりにくいことによるものと思われる。このようなNiイオンの振舞いを利用すべく、2価イオンが安定状態にあるNiCoO₂なる岩塩相との複合を見出した。すなわち、LaCoO₃-CoNiO₂系、LaCo_{1-x}Ni_xO₃-CoNiO₂系であり、岩塩相CoNiO₂の熱膨張係数は $147 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることから、実用的には $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ から $200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度と考えると、これを成分量で限定すると、La₂O₃はLaO_{3/2}換算で5~45mol%、NiOは23~47.5mol%、CoOは27.5~50mol%となる。LaO_{3/2}換算で5~45mol%としたのは、5mol%を下まわると熱膨張係数 $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上を定常的に得るのが困難となり、また最大量を45mol%としたのは、クラックのない焼結体を安定して得るにはCoNiO₂が最低10mol%必要とすることから要請されるものである。NiOの下限23mol%は実用的な熱膨張係数を得るために設定されたもので、これよりNiO量が減少すると、LaO_{3/2}-CoO系に近づくため大きな熱膨張係数が得られる。NiOの上限47.5mol%はLaを含む組成系が最大10mol%必要とすることから設定される量であるが、NiOが50mol%以上含むと焼結体にクラックが発生する確立が多くなる。CoO量はLaO_{3/2}とNiO量を加えたものの残部となる。また、岩塩相CoNiO₂はCoOとNiOが1:1であるが、この比率を変えたCo_{2-y}Ni_yO₂系との複合体、あるいはCaO-La₂O₃-CoO系、SrO-La₂O₃-CoO系との複合体にも適用可能である。CaO-La₂O₃-CoO系とCoNiO₂との複合体にて1例すると、La₂O₃はLaO_{3/2}換算で4~36mol%、CaOが1~9mol%、CoOが50mol%、NiO5~45mol%で熱膨張係数 $150 \sim 180 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ が得られる。これについては実施例4で述べる。さらに熱膨張係数の制御法としてLaCoO₃と同じペロブスカイト型構造をもつチタン酸カルシウムCaTiO₃との複合体を見出した。LaCoO₃-CaTiO₃系において、空気中にて焼結したものはCaTiO₃10~90mol%、残部LaCoO₃の範囲で熱膨張係数を約 $226 \sim 125 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲で調整が可能である。他方、窒素雰囲気中で焼結を行うと熱膨張係数を約

165~110×10⁻⁷/℃に調整できる。CaCoO₃は窒素中で焼結を行なったものは熱膨張係数の測定において変態点があり、温度に対する伸び量が直線とならず、そのため見掛上の熱膨張係数は187×10⁻⁷/℃と小さくなる。しかし、CaTiO₃を10mol%以上加えると改善され、温度に対する伸び量がほぼ直線的に変化するようになる。熱膨張係数はCaTiO₃量の増加と共に減少し、90mol%CaTiO₃で約110×10⁻⁷/℃が得られ、90mol%を越えるとCaTiO₃の熱膨張係数と同程度となって変化しなくなる。CaTiO₃10~90mol%、残部LaCoO₃を組成量に分解すると、La₂O₃はLaO_{1.5}換算で5~45mol%、CoOは5~45mol%、CaOは5~45mol%、TiO₂は5~45mol%となる。

【0005】

【作用】磁気ヘッド用基板材料は熱膨張係数が150×10⁻⁷/℃以上を有するものが望まれつつも、岩塩型酸化物で高々150×10⁻⁷/℃前後が得られるにすぎなかった。本発明は図1に示したようにLa₂O₃-CoO系(図1ではモル換算が容易なLaO_{1.5}-CoO系で示した)を見出し、熱膨張係数が150×10⁻⁷/℃以上、228×10⁻⁷/℃まで広範囲に渡って得られることを明らかにした。本系材料は岩塩相CoOとペロプスカイト相LaCoO₃の2相構造からなり、ペロプスカイト型構造のLaCoO₃(50mol%LaO_{1.5}・50mol%CoO)において熱膨張係数の最高値228×10⁻⁷/℃が得られる。ペロプスカイトLaCoO₃は結晶粒が非常に大きく、そのためポイド等の欠陥も多い。そこで本発明はこれらミクロ組織の改善と実用上の熱膨張係数110~200×10⁻⁷/℃を得るべく第3成分を見出したものである。

【0006】

【実施例】

(実施例1)原料は市販の量産品La₂O₃、酸化物、Co酸化物は30 CoO、Co₃O₄またはCoO+Co₃O₄を使用した。成分比はLa₂O₃はモル換算が容易であるLaO_{1.5}換算とし、これを0~57mol%、残CoOとした。総量200gとして秤量し、湿式ボールミルで24時間混合後、乾燥し、大気中で900℃×1時間仮焼結を行った。仮焼粉を純水を用いた湿式ボールミルで24時間粉砕した後、95℃で乾燥した。これをポリビニルアルコール(PVA)10%水溶液で造粒し、次いで1ton/cm²の圧力でプレス成形し、33×40×10mmの成形体を作製した。これら成形体を空気気流中にて1250℃×6時間焼結し、さらに1250℃、1時間、1500気圧の条件で熱間静水圧プレス(HIP)処理を施した。焼結体より適当な寸法にて試料を切り出し、熱膨張係数、X線回折を測定した。熱膨張係数は熱膨張計により室温から600℃まで測定し、室温~600℃間の値とした。X線回折はCuKα線、回折角2θ=20~90度の範囲で測定し、生成相の同定を行った。LaO_{1.5}量による熱膨張係数の変化は図1に示した。なお、54mol%LaO_{1.5}~46mol%CoOと57mol%LaO_{1.5}-43mol%CoOは焼結体にひび割れが発生し、特に後者の焼結体は細かいひび割れ状態であり、測定用試料が作製できなかった。5~50mol%LaO_{1.5}においてX線回線からCoOとL 50

aCoO₃の2相構造となっており、LaO_{1.5}量増加と共にLaCoO₃相の生成量が増大して行くことが確認された。

(実施例2)LaO_{1.5}-CaO-CoO系及びLaO_{1.5}-SrO-CoO系においても原料は実施例1と同様La₂O₃、Co酸化物を、CaOとSrOは炭酸塩CaCO₃とSrCO₃を使用した。試料の製造工程は実施例1と同じである。プレス成形体は1250℃、6時間、空気気流中で1次焼結後、1200℃、1時間、1500気圧でHIP処理して焼結体とした。焼結体から適当な寸法で測定試料を切り出し、熱膨張係数とX線回折の測定を行った。LaO_{1.5}-CaO-CoO系の成分量による熱膨張係数の変化を図2、図3に、同じくLaO_{1.5}-SrO-CoO系について図4、図5に示す。また、X線回折の結果LaO_{1.5}-CaO-CoO系はペロプスカイト型のLa_{1-x}CaxCoO₃と岩塩型のCoOから成り、LaO_{1.5}-SrO-CoO系の同じくLa_{1-x}SrxCoO₃相とCoO相から成り、CaO、SrO量が増すにしたがいXの値が増加する。

(実施例3)原料はLa₂O₃、Co酸化物、NiOを使用し、表1,2に示す組成にて実施例1と同じ製造工程で行った。プレス成形体は1400℃、6時間、空気気流中で1次焼結後、1250℃、1時間、1500気圧でHIP処理し焼結体とした。焼結体の表面を軽く研磨し、クラックの有無を確認した後、熱膨張測定用の試料を切り出した。表中、試料番号8から17までが本発明の最も実用的な範囲のもので、これら以外の試料番号のものは参考例として検討したものである。試料番号1~5のペロプスカイト型構造のLaCo_{1-x}NixO₃(LaCoO₃-LaNiO₃の複合体)系はいずれも焼結体にクラックが発生し、NiO量の増加と共にクラックの数が増し、熱膨張係数の測定試料を供し得ない状況となる。これに対し岩塩型構造のCoNiO₂との複合体、特に試料番号12~16は全く焼結体にクラックが発生せず、基板材料として供し得るものである。試料番号17はCoOとNiOの比が1対1であるCoNiO₂以外の比率のものも使用可能であることを示す例で、この時NiOが複合体の総量で50mol%を越えると焼結体にクラックが発生する例である。図6は試料番号3、6~13及び表1,2に示さなかった5組成のものを含めてまとめたもので、CoNiO₂量に対する熱膨張係数の変化を示した。

(実施例4)CaO-La₂O₃-CoO系と岩塩型構造のCoNiO₂との複合体について、熱膨張係数が150~180×10⁻⁷/℃を得ることを目的に行った。CaO-La₂O₃-CoO系では熱膨張係数が180×10⁻⁷/℃を有する組成は、図2からわかるようにCaO10mol%、La₂O₃はLaO_{1.5}換算で40mol%、CoOは残部50mol%であり、CaOはLaO_{1.5}と置換して固溶することから、この組成はLa_{0.4}Ca_{0.6}CoO₃と表示される。原料はLa₂O₃、Co酸化物、NiO及びCaOは炭酸塩CaCO₃を使用し、各々所定量を秤量し、実施例3と同様にして焼結体を作製し、熱膨張係数を測定した。その結果を図7に示す。これから90mol%(La_{0.4}Ca_{0.6}CoO₃)-10mol%(CoNiO₂)から10mol%(La_{0.4}Ca_{0.6}CoO₃)-90mol%(CoNiO₂)の範囲で熱膨張係数150~180×10⁻⁷/℃が得られることがわかる。これは

本系の他の組成量及び $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ 系と CoNiO_2 との複合体が可能であり、所望する熱膨張係数により選択される。

(実施例5) $(100-X)\text{mol}\%\text{LaCoO}_3\text{-Xmol}\%\text{CaTiO}_3$ 系において $X=10\sim100\text{mol}\%$ ($100\text{mol}\%$ は CaTiO_3 単体)の範囲で、 $10\text{mol}\%$ 毎に変化させて焼結体を作製した。原料は La_2O_3 、 Co 酸化物、 TiO_2 、 CaO として炭酸塩 CaCO_3 を使用した。 $50\text{mol}\%\text{LaO}_{3/2}\text{-50mol}\%\text{CoO}$ からなる LaCoO_3 と $50\text{mol}\%\text{CaO-50mol}\%\text{TiO}$ からなる CaTiO_3 をそれぞれ 1.5Kg となるよう各組成を秤量し、純水を用いた湿式ボールミルで24時間混合後、乾燥し、 900°C 大気中で1時間仮焼結した。これら仮焼結粉を再び純水を用いた湿式ボールミルで24時間粉碎後、乾燥し、 LaCoO_3 と CaTiO_3 の仮焼結粉砕粉をあらかじめ作製した。 $(100-X)\text{LaCoO}_3\text{-XCaTiO}_3$ 系の $\text{mol}\%$ に対応する重量を各々総量 $250\text{mol}\%$ になるように秤量し、純水を用いた湿式ボールミルで24時間混合し、乾燥後PVA10%水溶液で造粒し、実施例1と同様に $33\times40\times10\text{mm}$ のプレス成形体とした。これら成形体を 1250°C 、6時間、空気気流中及

び窒素気流中の2種の雰囲気で行った。さらに 1250°C 、1時間、 1500気圧 でHIP処理し、焼結体とした。焼結体より適当な寸法で測定用試料を切り出し、X線回折と熱膨張係数の測定を行った。X線回折の結果、結晶相はペロブスカイト相 LaCoO_3 と CaTiO_3 の2相から構成されていることを確認した。図8に熱膨張係数の CaTiO_3 量による変化を示す。 LaCoO_3 ($X=0$)は空气中焼結と窒素中焼結では熱膨張係数に大きな差が現れている。これは窒素中焼結の試料は熱膨張測定において 180°C 付近から伸び量が小さくなった後、温度上昇と共に再び回復するが、相対的に 600°C における伸び量が小さくなることによる。しかし、 CaTiO_3 が $10\text{mol}\%$ 以上になると、 CaTiO_3 量の増加と共に直線的に減少しており、変態に伴う伸び量が小さくなるという現象が消失していることがわかる。 CaTiO_3 が $80\text{mol}\%$ 以上になると CaTiO_3 の熱膨張係数に接近し、漸近状態となる。

【0007】

【表1】

試料番号	複合体の種類	組成(mol%)			熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	備考及び焼結体クラックの有無
		$\text{LaO}_{3/2}$	CoO	NiO		
1	$\text{LaCoO}_{3.8}\text{NiO}_{2.0}\text{O}_3$	50	40	10	202	有
2	$\text{LaCoO}_{3.6}\text{NiO}_{4.0}\text{O}_3$	50	30	20	176	有
3	$\text{LaCoO}_{3.5}\text{NiO}_{5.0}\text{O}_3$	50	25	25	160	有
4	$\text{LaCoO}_{3.4}\text{NiO}_{6.0}\text{O}_3$	50	20	30	—	多発、測定不可
5	LaNiO_3	50	—	50	—	多発、測定不可
6	$80(\text{LaCoO}_3)$ $-20(\text{CoNiO}_2)$	40	50	10	213	
7	$60(\text{LaCoO}_3)$ $-40(\text{CoNiO}_2)$	30	50	20	195	
8	$50(\text{LaCoO}_3)$ $-50(\text{CoNiO}_2)$	25	50	25	187	
9	$40(\text{LaCoO}_3)$ $-60(\text{CoNiO}_2)$	20	50	30	180	
10	$10(\text{LaCoO}_3)$ $-90(\text{CoNiO}_2)$	5	50	45	160	
11	$5(\text{LaCoO}_3)$ $-95(\text{CoNiO}_2)$	2.5	50	47.5	148	
12	$90(\text{LaCoO}_{3.5}\text{NiO}_{5.0}\text{O}_3)$ $-10(\text{CoNiO}_2)$	45	27.5	27.5	163	この間5組成の試料作製図参照
13	$10(\text{LaCoO}_{3.5}\text{NiO}_{5.0}\text{O}_3)$ $-90(\text{CoNiO}_2)$	5	47.5	47.5	154	

【0008】

【表2】

試料番号	複合体の種類	組成(mol%)			熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	備考及び焼結体クラックの有無
		$\text{LaO}_{3/2}$	CoO	NiO		
14	$90(\text{LaCoO}_{3.6}\text{NiO}_{4.0}\text{O}_3)$ $-10(\text{CoNiO}_2)$	45	32	23	170	
15	$50(\text{LaCoO}_{3.6}\text{NiO}_{4.0}\text{O}_3)$ $-50(\text{CoNiO}_2)$	25	40	35	162	
16	$10(\text{LaCoO}_{3.6}\text{NiO}_{4.0}\text{O}_3)$ $-90(\text{CoNiO}_2)$	5	48	47	154	
17	$40(\text{LaCoO}_3)$ $-60(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2)$	20	35	45	181	
18	$30(\text{LaCoO}_3)$ $-70(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2)$	15	32.5	52.5	166	有
19	CoNiO_2	—	50	50	147	

【0009】

【発明の効果】本発明によれば、これまで開発されてい

なかった熱膨張係数 $150\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上を有する磁気ヘッド用非磁性基板材料を提供することができ、高熱膨張を

示すセンダスト(Fe-Al-Si系合金)等の磁性薄膜の透磁率が向上し、磁気ヘッドの高記録密度化が可能となる。さらに、本発明においては、 $110 \sim 200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の広範囲に渡る各種熱膨張係数を持つ基板材料を提供できるため、多くの磁性薄膜材料に対応可能とし、磁気ヘッドの開発に寄与すること多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は $\text{LaO}_{3/2}-\text{CoO}$ 系の熱膨張係数の組成依存性を示す図。

【図2】図2は $\text{CaO}-\text{LaO}_{3/2}-\text{CoO}$ 系において $\text{LaO}_{3/2}$ 量一定とした時の熱膨張係数の組成依存性を示す図。

【図3】図3は $\text{CaO}-\text{LaO}_{3/2}-\text{CoO}$ 系において CoO 量一定とし

た時の熱膨張係数の変化を示す図。

【図4】図4は $\text{SrO}-\text{LaO}_{3/2}-\text{CoO}$ 系において $\text{LaO}_{3/2}$ 量一定とした時の熱膨張係数の変化を示す図。

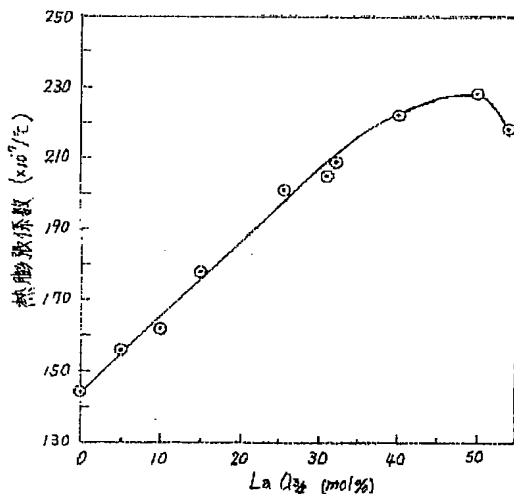
【図5】図5は $\text{SrO}-\text{LaO}_{3/2}-\text{CoO}$ 系において CoO 量一定とした時の熱膨張係数の変化を示す図。

【図6】図6は岩塩相 CoNiO_2 との複合体の熱膨張係数を示す図。

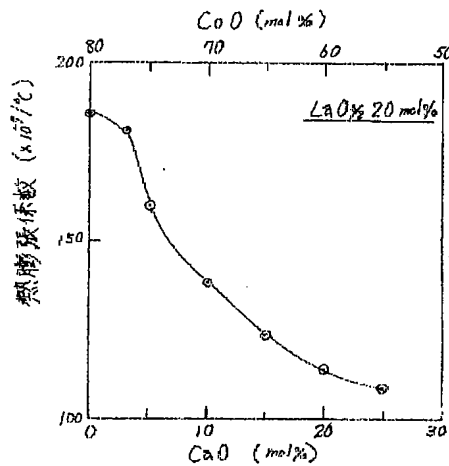
【図7】図7は $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3-\text{CoNiO}_2$ 複合体の熱膨張係数を示す図。

【図8】図8は $\text{LaCoO}_3-\text{CaTiO}_3$ 複合体の熱膨張係数を示す図。

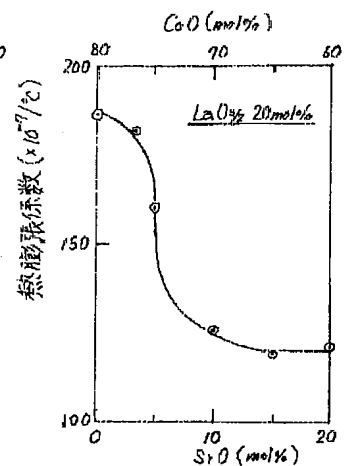
【図1】



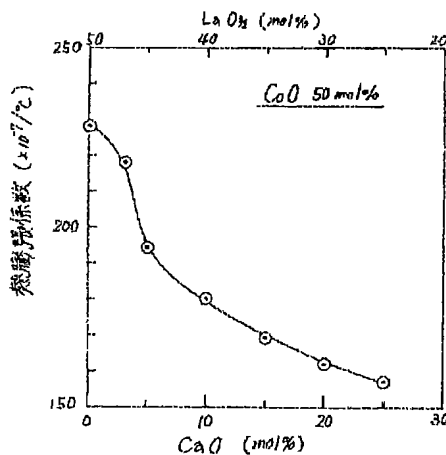
【図2】



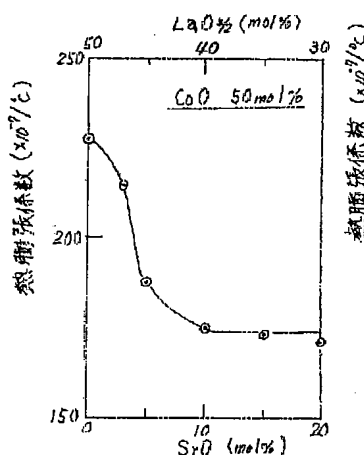
【図4】



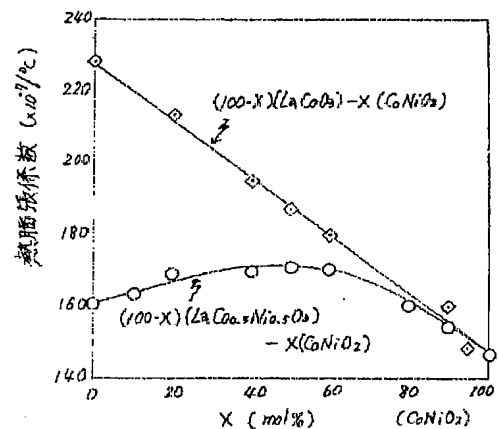
【図3】



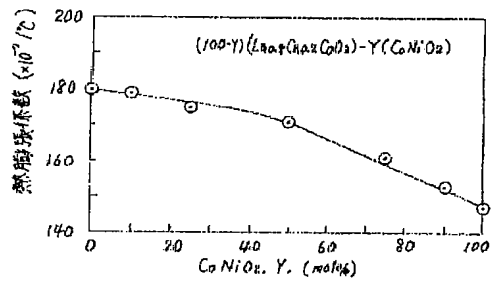
【図5】



【図6】



【図 7】



【図 8】

